

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Corr. to US 4,246,154

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—58504

⑪Int. Cl.²
C 09 D 11/00

識別記号 ⑫日本分類
1 0 1 116 B 9
118 B 22

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)5月11日
2102—4 J

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭インクジェット記録用インク組成物

号 富士写真フイルム株式会社
内

⑮特 願 昭52—124016

⑯出 願 人 富士写真フイルム株式会社

⑰出 願 昭52(1977)10月18日

南足柄市中沼210番地

⑱発 明 者 八尾泰敬

⑲代 理 人 弁理士 萩野平 外1名

東京都港区西麻布2丁目26番30

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

インクジェット記録用インク組成物

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

1. 水性媒体中に、疎水性染料溶液とビニル重合体微粒子の混合物を水中油型分散させたことを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

2. ビニル重合体が、実質的に水に対して不溶性かつ非膨潤性であり、疎水性染料の溶液に対して膨潤性である特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク組成物。

3. [発 明 の 詳 細 な 説 明]

本発明はインクジェット記録用インク組成物に関するものであり、容器の内部体積の急激な減少、或いは一定の圧力で押出すか又は吸引することによつて噴射するインクジェット方式又はノズルと対向電極との間に信号電圧を印加してインクをノズルから静電的に加速噴出するインクジェット方式或いは超音波の振動によりミストを発生させる

インクミスト方式のためのインク組成物に関するものである。

この種のインクジェット記録方式或いはインクミスト記録方式に用いられるインクとしては

- i) 記録に必要な充分な濃度を有すること
- ii) ノズルに於ける詰りを生じないこと
- iii) 保存により物性の变化或いは沈着物等を生じないこと
- iv) 記録されたインクが水や汗で滲みを生じたり、印刷部が消失したりしないこと

等の特性が要求される。

本発明の第1の目的は疎水性の染料を用いてインクジェット記録に必要な物性と充分な濃度を有するカラーインクを提供することにある。

従来の疎水性インクによれば染料を溶解するとインクの粘度が高くなる上低粘度の溶液は一般に蒸発速度が早く、染料の析出をもたす為に染料を高濃度で用いることは難かしい。

微小ノズルからインクを噴射するインクジェット方式にあつてはインクの粘度が高いことや染料

が析出することは致命的な不都合となる。

本発明のインクは水性媒体中に疎水性染料を含浸させたビニル重合体の微粒子を分散させたものであり、媒体が水であること、染料はビニル重合体に含浸された状態で存在することから、インクジェット方式に適した低粘度で高濃度のインクを実現することが出来る。

本発明の第2の目的は液滴の電荷を制御する方式のインクジェット記録装置に対しても疎水性染料のインクを使用できるようにすることである。従来の油性媒体によるインクでは媒体の導電性が低い為発生させる液滴に必要な電荷を付与することは困難である。又疎水性染料ごとに溶媒を選択する必要があるため、多色カラー記録の場合染料ごとに記録特性時の電界条件を変えなければならない。

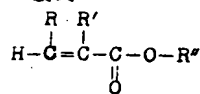
本発明のインクは疎水性染料を用いながら媒体は水であるため、従来の水性インクの場合と同じく電荷制御方式のインクジェット記録装置にも問題なく使用できる上、多色カラー記録の場合にも

いる為、インクの安定性はビニル重合体粒子の水性媒体中での安定性如何にかゝっているが、ビニル重合体は 0.1μ 以下のきわめて微小な粒子であるため界面活性剤の存在の下でマイクロエマルジョンの状態で水性媒体中に凝集することなく安定に存在する。

本発明において用いられるビニル重合体粒子は水に対しては実質的に溶解も膨潤もしないものであり且つ疎水性染料の溶媒として用いられる有機溶媒に対しては実質的に溶解しないが膨潤する性質を持つことを特徴とするものである。このようなビニル重合体粒子はビニルモノマーを乳化重合してつくることが出来る。

適当なモノマーとしては

a) 一般式



(式中、Rは水素又は炭素数1~5のアルキル基、R'は水素又はメチル基、R''は炭素1~6のアルキル基を表わす)

特開昭54-50504(2)

記録特性時の電界条件を均一にすることが出来る。

本発明の第3の目的は水や汗で滲みを生じたり印刷部が消失したりしないインクを提供することである。即ち本発明に係る染料は疎水性であり、しかも水不溶性のビニル重合体に含浸されているため、完全な耐水性が得られる。

本発明の第4の目的は疎水性染料をきわめて微粒子のビニル重合体中に含浸させることにより互に混色することのないしかもきわめて均一な粒子径の微粒子のいわゆるカラーラテックスよりなるカラーインクを提供することである。

多色カラー記録の場合異なる色のインクが互に混り合うことによつて色がにごる現象が見られるが、本発明によるカラーラテックスは上記の如き混色現象のないあざやかな色再現を可能にするものである。

本発明の第5の目的はノズルでの目詰りや物性の変化或いは沈着物等を生じない安定なインクを提供することである。疎水性染料とその溶媒の混合物は微粒子状のビニル重合体粒子に含浸されて

て示される i) アクリル酸エステル(例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート等)、及び ii) α置換アクリル酸エステル(例えばメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート等)

b) カルボン酸基若しくはスルホン酸基又はそれらのアンモニウム若しくはアルカリ金属塩を約2~25重量%、好ましくは約2~10重量%含む親水性ビニルモノマー

c) 硬化剤(ホルマアルデヒド、サクシンアルデヒドのようなアルデヒド類、ビニルスルホン、アジリジン等)との反応によつて硬化物質を生成する架橋可能な基を1つ以上、約0.2~約10重量%含む硬化性又は架橋性ビニルモノマー

d) 末端炭素原子に結合したスルホン酸基を有するモノマー群から選定される親水性ビニルモノマー

e) 硬化性の活性メチレン基を含む硬化性又は架橋性ビニルモノマー

f) アクリルアミド(ブチルアクリルアミド、ヘキシルアクリルアミド等)

g) α -置換アクリルアミド(ブチルメタクリルアミド、ジブチルメタクリルアミド等)

h) ビニルエステル(酢酸ビニル、酪酸ビニル等)

i) ハロゲン化ビニル(塩化ビニル等)

j) ビニルエーテル(ビニルエチルエーテル、ビニルオクチルエーテル等)

k) ステレン、 α -置換ステレン(α -メチルステレン等)

l) 枝置換ステレン誘導体(ヒドロキシステレン、クロロステレン、メチルステレン等)

m) エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、アクリロニトリル等が挙げられる。

これらは単独又は2種以上組合わせて用いる。又上記の特性を保有する範囲において上記以外のビニルモノマーをマイナー成分として混合しても

よい。

本発明に用いられるビニル重合体においては比較的低い弾性モジュラスを有するものが推奨され、特にそのガラス転移点が30℃以下のものが望ましい。ポリマーラテックスの典型的例としては少なくとも約2重量%〜約20重量%の固形分を含有する下記の成分から成るラテックスがあげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

下記の数値はラテックス製造のさい反応器に投入されたモノマーの相対重量比である。

イ) α -ブチルメタクリレート:85

ナトリウム3-メタクリロイルオキシプロパン-

1-メチル-1-スルホネート:10

2-アセトアセトキシエチルメタクリレート:5

ロ) α -ブチルアクリレート:85

ナトリウム2-アクリルアミド-2:10

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート:5

ハ) α -ブチルメタクリレート:75

メチルメタクリレート:10

ナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート:10

2-アセトアセトキシエチルメタクリレート:5

ニ) α -ブチルメタクリレート:50

ステレン:40

ナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート:10

ビニル重合体粒子子中に含まれる疎水性物質の割合は2.5〜7.5重量%好ましくは5〜約50重量%である。

本発明では水以外の多くの有機溶媒に溶解性のモノアゾ系、アントラキノン系、金属錯塩型モノアゾ系、ジアゾ系、フタロシアン系、トリアルメタン系、その他の疎水性染料が用いられる。

以下に本発明で用いられる疎水性染料の例を色別にして示す。

黄色系: C.I. Solvent Yellow 19(C.I. 13900)

A) C.I. Solvent Yellow 21(C.I. 18690),

C.I. Solvent Yellow 61, C.I. Solvent

Yellow 80 Aizen Spilon Yellow GRH

special(商品名、保土谷化学工業株式会社製)。

Dicresin Yellow F(商品名、三菱化成工業株式会社製)、Dicresin Yellow A(商品名、三菱化成工業株式会社製)、Yellowfluor G(商品名、住友化学工業株式会社製)。

橙色系: C.I. Solvent Orange 1(C.I. 11920),

C.I. Solvent Orange 37, C.I. Solvent Orange 40, Dicresin Orange K(商品名、三菱化成工業株式会社製)、Dicresin Orange G(商品名、三菱化成工業株式会社製)、Sumiplast Orange 3G(商品名、住友化学工業株式会社製)。

赤色系: C.I. Solvent Red 8(C.I. 12715),

C.I. Solvent Red 81, C.I. Solvent Red 82, C.I. Solvent Red 84, C.I. Solvent Red 100, Orient Oil Scarlet #308(商品名、オリエント化学工業株式会社製)、Solder Red 3R(商品名、中外化成株式会社製)、Dicresin Red S(商品名、三菱化成工業株式会社製)、Sumiplast Red AS(商

品名、住友化学工業株式会社製)、Diarsen
Red K (商品名、三菱化成工業株式会社製)、
Sumiplast Red 3B (商品名、住友化学工業
株式会社製)、Diarsen Red EL (商品名、
三菱化成工業株式会社製)、Diarsen Red
H (商品名、三菱化成工業株式会社製)、
Diarsen Red LM (商品名、三菱化成工業
株式会社製)、Diarsen Red G (商品名、
三菱化成工業株式会社製)、Aizen Spilon
Red GEH special (商品名、保土谷化学工業
株式会社製)。

桃色系: Diarsen Pink M (商品名、三菱化成工
業株式会社製)、Sumiplast Pink R, FF
(商品名、住友化学工業株式会社製)。

紫色系: C.I. Solvent Violet 8 (C.I.
42535B)、C.I. Solvent Violet 21、
Diarsen Violet A (商品名、三菱化成工
業株式会社製)、Diarsen Violet D (商
品名: 三菱化成工業株式会社製)、Sumiplast
Violet RR (商品名、住友化学工業株式会社製)。

C.I. Solvent Black 22、

C.I. Acid Black 123 (C.I. 12195)、

Sumisol Black AR sol (商品名、住友化
学工業株式会社製)、Vali Fast Black
+ 1802 (商品名、オリエント化学工業株式
会社製)。

その他米国特許 3 6 5 1 4 9 5 号、同
3 6 5 2 2 8 4 号、同 3 4 8 6 8 9 7 号、同
2 7 5 1 2 9 8 号、同 3 5 0 6 4 4 3 号並びにブ
ロダクトライセンシングインデックス 9 2 巻、第
1 0 8 ~ 1 0 9 頁 (1 9 7 1 年 1 2 月)、カナダ
国特許 6 0 2 6 0 7 号、米国特許 3 4 4 3 9 3 9
号、同 3 4 4 3 9 4 0 号、同 3 4 4 3 9 4 1 号、
同 3 7 2 5 0 6 2 号、同 3 4 1 5 6 4 4 号、同
3 4 1 5 6 4 5 号、同 3 4 1 5 6 4 6 号、同
3 6 4 7 4 3 7 号、及び同 3 6 3 5 7 0 7 号、ベ
ルギー国特許 7 5 7 9 5 9 号、同 7 5 7 9 6 0 号、
同 8 1 0 1 9 5 号及び同 7 8 8 2 6 8 号に記載さ
れた親油性染料を用いることもできる。

疎水性染料を溶解させる有機溶媒としては水と

特開昭54-58504(4)

青色系: C.I. Solvent Blue 2 (C.I. 42563B)、

C.I. Solvent Blue 11 (C.I. 61525)、

C.I. Solvent Blue 25 (C.I. 74350)、

C.I. Solvent Blue 36、

C.I. Solvent Blue 55、

Aizen Spilon Blue GNH (商品名、保土
谷化学工業株式会社製)、Diarsen Blue

G (商品名、三菱化成工業株式会社製)、

Diarsen Blue C (商品名、三菱化成工業株
式会社製)、Diarsen Blue J, A, H, K, N

(商品名、三菱化成工業株式会社製)、Vali

Fast Blue + 2604 (商品名、オリエント化
学工業株式会社製)。

緑色系: C.I. Solvent Green 3 (C.I. 61565)、

茶色系: C.I. Solvent Brown 3 (C.I. 11360)、

Diarsen Brown A (商品名、三菱化成工業
株式会社製)。

黒色系: C.I. Solvent Black 3 (C.I. 26150)、

C.I. Solvent Black 5 (C.I. 50415)、

C.I. Solvent Black 7 (C.I. 50415)、

実質的に混和しないか部分的に混和するアルコ
ール系、エステル系、ケトン系、エーテル系、炭化
水素系、油脂類その他の溶媒が用いられる。

この溶媒の具体例としては米国特許 2322027
号、同 3 6 7 6 1 3 7 号等に記載されているよう
なカルボン酸エステル、アミド、エーテル、ケト
ン等があげられる。

好ましい溶媒例としてはジメチルフタレ
ート、ジイソオクチルフタレート、ジメトキシエ
テルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジ
メトキシエテルフタレート、ベンジルフタレート、
トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフ
エート、ジフェニルモノブチルホスフェート、ト
リブチルホスフェート、トリデシルホスフェート、
ジブチルモノヘキシルホスフェート、ジフェニル
モノ-*o*-クロロフェニルホスフェートの如きフ
タル酸およびリン酸のエステルがあげられ、又補
助溶媒として米国特許 3 2 5 3 9 2 1 号、同
3 5 7 4 6 2 7 号等に記載されているエチルアセ
テート、ブチルアセテート、ニトロメタン、クロ